

**Ophioglossum.**

OPHIOGLOSSUM FIBROSUM Schumacher.

1° Soudan, entre Koundougou et Dendie, le 8 juin 1899. — Leg. Aug. Chevalier, n° 953.

2° Guinée française, Moussaïa, sans date. — Leg. M. Pobéguin, n° 1139.

3° Afrique occidentale, Brazzaville, février 1885. — Leg. M. Thollon. Mission P. Savorgnan de Brazza. Plantes recueillies par M. Thollon, n° 299.

OPHIOGLOSSUM RETICULATUM L.

1° Afrique occidentale, Congo et Ogooué, sans date. — Mission P. Savorgnan de Brazza. Plantes recueillies par M. Thollon, n° 247.

2° Gabon, sans date. — Leg. M. Thollon, sans numéro.

3° Gabon, Kringé, 1882. Mission P. Savorgnan de Brazza. Plantes recueillies par M. Thollon, n° 4.

---

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE, DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE, DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE, LORSQUE CES TROIS CORPS SONT EN QUANTITÉS TRÈS PETITES DANS UNE MÊME SOLUTION,

PAR M. MAURICE NICLOUX.

J'ai indiqué en 1897<sup>(1)</sup> un procédé de dosage de l'acide formique, de l'aldéhyde formique, de l'alcool méthylique, par le bichromate de potasse, en faisant cette restriction importante que ces corps doivent être seuls dans les solutions à analyser.

C'est là un inconvénient de la méthode; aussi ai-je pensé que dans certains cas on pourrait indirectement, par des mesures appropriées, déterminer la quantité respective de corps réducteurs, ou simplement oxydables, contenus dans une même solution, lorsque la réaction donnée par le bichromate et l'acide sulfurique constitue pour ces corps un moyen de dosage.

Voici le mode opératoire suivi lorsqu'il s'agit d'un mélange d'acide formique, d'aldéhyde formique, d'alcool méthylique.

a. *Dosage de l'acide formique.*

On prend 5 centimètres cubes de liquide renfermant ces trois corps; on ajoute 1 centimètre cube d'une solution de bichromate de potasse à

(1) Maurice Nicloux, Dosage de petites quantités d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique, d'acide formique (*Bulletin du Muséum d'Histoire naturelle*, 1897, p. 266; *Bulletin de la Société chimique de France*, 1897, 3<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 839).

20 grammes par litre <sup>(1)</sup>, 5 à 7 centimètres cubes d'acide sulfurique pur bouilli; on chauffe 5 minutes, on attend une minute : la réduction a lieu; si la solution est vert bleu très près du bleu, le bichromate est en quantité insuffisante; si la solution est vert jaunâtre très près du jaune, le bichromate est en excès; on répète alors la réaction, toujours sur 5 centimètres cubes, de manière à obtenir la teinte vert jaunâtre qui caractérise un petit excès de bichromate. On suit, en un mot, la technique, aujourd'hui classique, du dosage de l'alcool éthylique.

Soit  $n$  le nombre de centimètres cubes de bichromate nécessaire; ce nombre ne devra pas, autant que possible, dépasser 2 à 2 c. c. 5, car au-dessus de ce volume les différences de teinte entre le vert-bleu et le vert-jaune sont plus difficiles à saisir.

A 40 ou 50 centimètres cubes de liquide primitif on ajoute quelques gouttes de potasse ou de soude, de manière à rendre la solution alcaline : l'acide formique passe à l'état de formiate. On distille les  $\frac{4}{5}$ , l'alcool et l'aldéhyde passent seuls à la distillation.

On ramène, en ajoutant de l'eau distillée, le volume du distillatum au volume primitif, soit 40 ou 50 centimètres cubes.

On détermine à nouveau, en opérant sur 5 centimètres cubes, la quantité de bichromate nécessaire pour avoir la teinte vert jaunâtre caractérisant le petit excès de ce sel. Soit  $n'$  le nombre de centimètres cubes nécessaire. On aura évidemment :

Réduction correspondant à l'acide formique :  $n - n'$ .

On peut vérifier ce chiffre en complétant au volume primitif le formiate resté dans le ballon. En opérant sur 5 centimètres cubes, la quantité de bichromate devra être égale à  $n - n'$ .

Or la solution à 11 grammes par litre de bichromate est telle que 1 centimètre cube correspond à 1 milligr. d'acide formique par centimètre cube de solution à doser lorsqu'on opère sur 5 centimètres cubes de cette solution. On aura donc, puisqu'on emploie une solution à 20 grammes par litre au lieu de 11 :

Acide formique en milligr. par centimètre cube de solution =  $n - n' \times \frac{20}{11}$ .

b. *Dosage de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique.*

Le liquide distillé renferme l'aldéhyde et l'alcool.

On en déterminera les proportions en s'appuyant sur les considérations suivantes :

<sup>(1)</sup> Le titre de la solution de bichromate importe peu, 20 grammes est un maximum.

1° On peut déterminer facilement la quantité de bichromate correspondant à l'oxydation du mélange : alcool + aldéhyde ;

2° On peut déterminer exactement (on verra ci-dessous comment) la quantité d'acide carbonique produite par l'oxydation du mélange : alcool + aldéhyde.

Avec ces deux données on peut poser deux équations dont on tirera facilement les deux inconnues qui seront d'une part l'aldéhyde, d'autre part l'alcool méthylique.

1° *Détermination de la quantité de bichromate nécessaire pour oxyder le mélange alcool + aldéhyde.* — Nous venons de voir qu'en opérant sur 5 centimètres cubes de la solution renfermant alcool et aldéhyde, il faut  $n'$  centimètres cubes d'une solution de bichromate à 20 grammes par litre; il y a alors un petit excès de ce sel (couleur vert jaunâtre). Pour avoir la quantité de bichromate qui correspond à l'oxydation totale sans excès (couleur verte), l'expérience prouve qu'il faut :

0 c. c. 1 de bichromate en moins entre 1 et 2 centimètres cubes de bichromate.

0 c. c. 05 de bichromate au-dessous de 1 centimètre cube.

La quantité de bichromate mise en jeu, que je désigne par  $b$ , sera donc en milligrammes :

$$b = (n' - 0,1) \times 20 \quad n' > 1$$

$$b = (n' - 0,05) \times 20 \quad n' < 1$$

2° *Détermination de CO<sup>2</sup> correspondant à l'oxydation de l'aldéhyde plus l'alcool.* — On introduit 10 centimètres cubes de solution (15 ou 20 si les solutions sont plus diluées que 1 gramme d'alcool et d'aldéhyde par litre) dans un tube à essai de petit diamètre; on ajoute la quantité de bichromate nécessaire pour avoir la teinte vert jaunâtre (2  $n'$ ). D'autre part, dans un tube de 75 centimètres de long, de 2 centim. 5 de diamètre, fermé à une extrémité, dont j'ai déjà donné la description (Dosage et analyse organique simplifiée de très petites quantités de glycérine pure, *Société de biologie*, 1903, t. LV, p. 221; *Bulletin de la Société chimique*, 1903, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 245), on place 10 à 15 centimètres cubes d'acide sulfurique. On introduit doucement le tube à essai dans le tube plus large contenant l'acide. Le tube est alors fermé par la petite platine en verre rodée et on fait le vide en mettant le tube latéral en communication soit avec la pompe à eau, soit avec la pompe à mercure (il n'est pas utile que le vide soit absolu). Le vide obtenu, on effectue la réaction en mélangeant les liquides, et on la complète par l'immersion de la partie inférieure du tube pendant 5 minutes dans un bain d'huile à 150<sup>(1)</sup>; on met alors le tube en communication avec la pompe à mercure, et on recueille les gaz. On détermine facilement la quantité

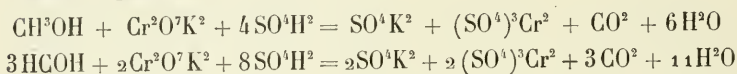
(1) On reconnaît que la réaction est achevée lorsque la teinte vert jaunâtre du liquide est identique à celle du tube à essai dans lequel on a fait le dosage, à savoir : 5 centimètres cubes de solution,  $n'$  centimètres cubes de bichromate et acide sulfurique.

d'acide carbonique dégagée par une simple différence de lecture avant et après l'introduction d'un morceau de potasse. Le volume lu est divisé par 2, car on a opéré sur 10 centimètres cubes et le résultat, comme on le verra plus bas, doit être rapporté à 5 centimètres cubes; le poids  $a$  d'acide carbonique qui correspond à ce volume  $V$  est en milligrammes :

$$c = \frac{V \times (H - f)}{(1 + at) \times 760} \times 1,9774.$$

$V$ , volume en centimètres cubes à la pression  $H - f$  et à la température  $t$ .

*Mise en équation.* — Les réactions :



montrent que :

32 milligrammes d'alcool méthylique demandent pour s'oxyder 294 milligrammes de bichromate,

et que :

30 milligrammes d'aldéhyde demandent pour s'oxyder 196 milligrammes de bichromate,

Et donnent respectivement 44 milligrammes d'acide carbonique.

Soit  $x$  la quantité d'alcool,  $y$  la quantité d'aldéhyde; on pose facilement les deux équations :

$$(1) \quad \frac{294x}{32} + \frac{196y}{30} = b.$$

( $b$ , quantité de bichromate exprimée en milligrammes pour oxyder 5 centimètres cubes de la solution.)

$$(2) \quad \frac{44x}{32} + \frac{44y}{30} = a.$$

( $a$ , quantité d'acide carbonique exprimée en milligrammes obtenue en oxydant 5 centimètres cubes de la solution.)

On en tire :

$$(1) \quad x = \frac{16(11b - 49a)}{539}$$

et

$$(2) \quad y = \frac{15(147a - 22b)}{1078}.$$

Ces valeurs de  $x$  et de  $y$  donneront en milligrammes l'alcool et l'aldéhyde contenus dans 5 centimètres cubes de solution, ce qui résout le problème posé.

*Vérification expérimentale de cette méthode.* — On vérifie d'abord sur des solutions étendues d'alcool méthylique ( $1/2$  à 1 gramme par litre) et d'aldéhyde<sup>(1)</sup> de teneur équivalente, que l'acide carbonique produit est aux erreurs d'expérience près (mesure du volume au  $1/20$  de centimètre cube près) la quantité d'acide carbonique théoriquement prévue, puis on mélange ces solutions en proportion déterminée. Voici quelques résultats :

1° *Alcool.* — Pour 5 centimètres cubes d'une solution d'alcool méthylique il faut 2 c. c. 3 (2 c. c. 4 donnent une teinte vert jaunâtre caractérisant l'excès) d'une solution de bichromate à 20 grammes par litre, soit 46 milligrammes correspondant à

$$\frac{46 \times 32}{294} = 5 \text{ milligrammes d'alcool méthylique.}$$

D'autre part, on a :

CO<sup>2</sup> pour 10 centimètres cubes : 7 c. c. 1,

soit :

pour 5 centimètres cubes : 3 c. c. 55,

dont le poids est, toute correction faite ( $H = 768$ ,  $t = 4$ ,  $f = 6 \text{ m. } 1$ ), de 6 milligr. 94.

Or on a :

CO<sup>2</sup> *théorique* pour 5 milligr. d'alcool méthylique :  $\frac{5 \times 44}{32} = 6^{\text{mmgr}} 88$ .

Ce résultat est tout à fait satisfaisant.

2° *Aldéhyde.* — Pour 5 centimètres cubes d'une solution d'aldéhyde, il faut 2 c. c. 1 d'une solution de bichromate à 20 grammes par litre, soit 42 milligrammes correspondant à

$$\frac{42 \times 30}{196} = 6 \text{ milligr. } 43 \text{ d'aldéhyde.}$$

D'autre part, l'expérience donne :

CO<sup>2</sup> pour 5 centimètres cubes = 4 c. c. 8,

dont le poids est, toute correction faite ( $H = 763$ ,  $t = 4$ ,  $f = 6, 1$ ), de 9 milligr. 31.

Or on a :

CO<sup>2</sup> *théorique* pour 6 milligr. 43 d'aldéhyde :  $\frac{643 \times 44}{30} = 9 \text{ milligr. } 43$ .

Ce résultat est de même très satisfaisant.

<sup>(1)</sup> Obtenue par décomposition sèche du trioxyméthylène.

3° *Mélange : alcool + aldéhyde.* — On prépare un mélange à volumes égaux des solutions précédentes; la solution renferme donc par centimètre cube :

o milligr. 500 d'alcool méthylique, soit, pour 5 centimètres cubes, 2 milligr. 5;

o milligr. 643 d'aldéhyde formique, soit, pour 5 centimètres cubes, 3 milligr. 21.

On détermine pour 5 centimètres cubes la quantité *b* de bichromate nécessaire pour oxyder le mélange et la quantité *a* de CO<sup>2</sup> produite; on trouve :

$$a = 8 \text{ milligr. } 18, \quad b = 44 \text{ milligrammes.}$$

Transportant ces valeurs de *a* et de *b* dans les formules (1) et (2) donnant les quantités *x* d'alcool méthylique, *y* d'aldéhyde formique, on trouve pour 5 centimètres cubes :

Alcool méthylique.....	2 milligr. 46
Aldéhyde formique.....	3 milligr. 26

au lieu des chiffres théoriques:

Alcool méthylique.....	2 milligr. 5
Aldéhyde formique.....	3 milligr. 21

Ce résultat est tout à fait satisfaisant.

Nous pouvons donc conclure de ce travail qu'il est possible, en suivant la technique relativement simple qui vient d'être décrite, de doser simultanément, dans une même solution, de très petites quantités d'acide formique, d'aldéhyde formique, d'alcool méthylique.

---

*SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE CONTENU DANS LES FEUILLES,*

PAR M. MAURICE NICLOUX.

C'est le Professeur MAQUENNE qui le premier<sup>(1)</sup> a signalé la présence de l'alcool méthylique dans les parties vertes des plantes. En distillant des feuilles fraîches de fusain, d'ortie, de lierre, de maïs, il a pu obtenir et caractériser (point d'ébullition, transformation en iodure de méthyle et dosage de l'iode dans ce dernier) l'alcool méthylique dans les produits de

<sup>(1)</sup> L. MAQUENNE, Sur la présence de l'alcool méthylique dans les plantes vertes (*Comptes rendus*, 1885, t. CI, p. 1067).